

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

NOTIFICATION RELATIVE
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION
DU DOCUMENT DE PRIORITE

(instruction administrative 411 du PCT)

Destinataire:

PLAISANT, Sophie
Usinor DIR PI
Immeuble "La Pacific"
TSA 10001
F-92070 La Defense Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 15 mars 2004 (15.03.2004)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire IY 2001/008	
Demande internationale no PCT/FR2003/003785	Date du dépôt international (jour/mois/année) 18 décembre 2003 (18.12.2003)
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	Date de priorité (jour/mois/année) 20 décembre 2002 (20.12.2002)
Déposant IMPHY ALLOYS etc	

1. Par le présent formulaire, qui remplace toute notification antérieure relative à la présentation ou à la transmission de documents de priorité, il est notifié au déposant la date de réception par le Bureau international du ou des documents de priorité concernant toute demande antérieure dont la priorité est revendiquée. Sauf indication contraire consistant en les lettres "NR", figurant dans la colonne de droite, ou un astérisque figurant à côté d'une date de réception, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
2. (Le cas échéant) Le lettres "NR" figurant dans la colonne de droite signalent **un document de priorité qui, à la date d'expédition du présent formulaire, n'a pas encore été reçu par le Bureau international** selon la règle 17.1.a) ou b). Lorsque, selon la règle 17.1.a), le document de priorité doit être présenté par le déposant à l'office récepteur ou au Bureau international, mais que le déposant n'a pas présenté le document de priorité dans le délai prescrit par cette règle, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) selon laquelle aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité considérée avant d'avoir donné au déposant la possibilité, à l'ouverture de la phase nationale, de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
3. (Le cas échéant) **Un astérisque (*)** figurant à côté de la date de réception, dans la colonne de droite, signale **un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b)** (le document de priorité a été reçu après le délai prescrit par la règle 17.1.a) ou la demande d'établissement et de transmission du document de priorité a été soumise à l'office récepteur après le délai prescrit par la règle 17.1.b)). Même si le document de priorité n'a pas été remis conformément à la règle 17.1.a) ou b), le Bureau international transmettra une copie du document aux offices désignés, pour leur appréciation. Dans le cas où une telle copie n'est pas acceptée par un office désigné comme document de priorité, la règle 17.1.c) énonce que aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité considérée avant d'avoir donné au déposant la possibilité, à l'ouverture de la phase nationale, de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

Date de prioritéDemande de priorité n°Pays, office régional ou
office récepteur selon le PCTDate de réception du
document de priorité

20 déce 2002 (20.12.2002) 02/16266

FR

09 mars 2004 (09.03.2004)

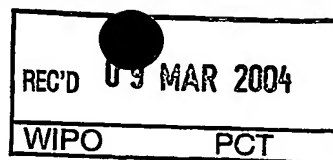
Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

Fonctionnaire autorisé:

Kiwa MPAY

n° de télécopieur: (41-22) 338.71.40

n° de téléphone: (41-22) 338 9087



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 19 DEC. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété Intellectuelle Livre VI



N° 11354*01


REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Important Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 193600

REMISE DES PIÈCES DATE 20 DEC 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0216266 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 20 DEC. 2002		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Madame Sophie PLAISANT DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE USINOR Immeuble "La Pacific" TSA 10001 F - 92070 LA DEFENSE CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) IY 2001/008			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____			
ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) ALLIAGE FER-NICKEL A TRES FAIBLE COEFFICIENT DE DILATATION THERMIQUE POUR LA FABRICATION DE MASQUES D'OMBRES			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		IMPHY UGINE PRECISION	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		
Code APE-NAF		
Adresse		Immeuble "La Pacific" - La Défense 7 - 11/13 Cours Valmy	
Rue			
Code postal et ville		92800 PUTEAUX	
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01 41 25 91 24	
N° de télécopie (facultatif)		01 41 25 87 54	
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 20 DEC 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0216266 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 V / 19CE02
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		IY 2001/008	
6 MANDATAIRE			
Nom		PLAISANT	
Prénom		Sophie	
Cabinet ou Société		DIR PI - USINOR	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		17/09/2001	
Adresse	Rue	Immeuble "La Pacific" - La Défense 7 - TSA 10001	
	Code postal et ville	92070	LA DEFENSE CEDEX
N° de téléphone (facultatif)		01 41 25 91 24	
N° de télécopie (facultatif)		01 41 25 87 54	
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence).	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Sophie PLAISANT		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

Alliage fer-nickel à très faible coefficient de dilatation thermique pour la fabrication de masques d'ombres

5

La présente invention est relative à un alliage à base de fer et de nickel à très faible coefficient de dilatation, pouvant notamment être utilisé pour la fabrication de masques d'ombres pour tubes cathodiques de visualisation en couleur.

10 Afin d'éviter la déformation locale par dilatation thermique des masques d'ombre pour tubes cathodiques de visualisation en couleur, il est souhaitable d'utiliser pour leur fabrication un alliage ayant un coefficient de dilatation thermique le plus faible possible. C'est ainsi qu'on utilise, par exemple, un alliage FeNi contenant environ 36% de nickel et environ 0,3% de manganèse,
15 bien connu sous le nom d'Invar. Un tel alliage a un coefficient de dilatation thermique entre 20°C et 100°C de l'ordre de $1 \times 10^{-6}/K$.

Mais, ce coefficient de dilatation est encore trop élevé pour certaines applications, telles que l'application aux écrans plats, et on a proposé d'utiliser un alliage FeNi dont quelques % de nickel sont remplacés par du cobalt. Cet
20 alliage a l'avantage d'avoir un coefficient de dilatation thermique de l'ordre de $0,4 \times 10^{-6}/K$, ce qui conduit à un gain de 60%, mais il présente l'inconvénient de contenir du cobalt. En effet, les masques d'ombre sont des feuilles métalliques percées de trous très fins obtenus par gravure chimique, et le cobalt engendre une pollution gênante des bains de gravure chimique. En
25 outre, le cobalt est un élément très cher et il est souhaitable de réduire le plus possible sa teneur.

Aussi, on a proposé d'utiliser un alliage FeNi sans cobalt, à faible teneur en résiduels, contenant notamment moins de 0,1% de manganèse. Cet alliage a l'avantage d'une part de ne pas contenir de cobalt, et d'autre part
30 d'avoir un coefficient de dilatation thermique de l'ordre de $0,8 \times 10^{-6}/K$, plus faible que celui de l'alliage FeNi (Invar) classique. Cependant, le coefficient de dilatation est encore trop élevé, notamment pour les écrans plats de grande dimension.

En outre, il est souhaitable d'utiliser des masques plus fins afin de diminuer leur coût de fabrication et pour améliorer la qualité et la précision des images. Or, les alliages de l'art antérieur ne présentent pas de caractéristiques mécaniques suffisantes, pour permettre de diminuer l'épaisseur des masques tout en conservant une résistance des masques aux déformations pouvant apparaître pendant les différentes étapes de transport et de manutention.

Le but de la présente invention est de remédier aux inconvénients des alliages de l'art antérieur en proposant un alliage utilisable notamment pour la fabrication de masques d'ombre, contenant peu ou pas de cobalt, dont le coefficient de dilatation thermique est plus faible que celui des alliages FeNi connus et ayant une limite élastique sur état recuit améliorée.

A cet effet, l'invention a pour premier objet un alliage dont la composition chimique comprend, en poids :

$$\begin{aligned}
 35\% \leq \text{Ni} \leq 37\% \\
 0,001\% \leq \text{C} \leq 0,05\% \\
 \text{Mn} \leq 0,10\% \\
 \text{Si} \leq 0,15\% \\
 \text{Co} \leq 0,5\% \\
 \text{S} < 0,002\% \\
 \text{P} < 0,006\% \\
 \text{B} \leq 0,0005\% \\
 \text{Al} + \text{Mo} + \text{Cu} + \text{Cr} \leq 0,15\% \\
 0,015\% \leq 2(\text{V} + \text{Ti}) + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{Ta} + \text{Hf} \leq 0,2\% \\
 0,0025\% \leq \text{N} + \text{O} \leq 0,015\%
 \end{aligned}$$

éventuellement du calcium et/ou du magnésium en une teneur totale comprise entre 0,0001 et 0,005%,
le reste étant constitué de fer et d'impuretés inévitables résultant de l'élaboration.

Dans un mode de réalisation préféré, l'alliage a un coefficient de dilatation thermique entre 20°C et 100°C inférieur à $0,70 \times 10^{-6}/\text{K}$, et de préférence,

inférieur à $0,65 \times 10^{-6}/K$. Dans tous les cas, le coefficient de dilatation obtenu est inférieur à $0,75 \times 10^{-6}/K$.

Dans un autre mode de réalisation préféré, l'alliage présente une limite conventionnelle d'élasticité à 0,2% sur état recuit supérieure à 280 MPa, de
5 préférence supérieure à 300 MPa, et de façon plus particulièrement préférée, supérieure à 310 MPa.

Dans un autre mode de réalisation préféré, les teneurs en niobium et en carbone de la composition d'alliage sont telles que :

$$Nb \times C \leq 0,01.$$

10 Ce mode de réalisation permet d'améliorer la limite élastique de la nuance à l'état recuit et permet d'éviter la formation de carbures de taille micrométrique car les inventeurs ont constaté que la présence de fins précipités de niobium permet d'affiner le grain plus aisément.

Dans un autre mode de réalisation préféré, les teneurs en titane et en
15 azote de la composition d'alliage sont telles que :

$$Ti \times N \leq 0,00006$$

Ce mode de réalisation permet d'éviter la présence d'une quantité trop importante de nitrures de titane, qui ont une taille de l'ordre de quelques
centaines de nanomètre voire de quelques microns, et qui posent problème
20 lors de la fabrication par gravure des shadow-masks.

Dans un autre mode de réalisation, l'alliage contient des précipités à base de titane, et/ou de niobium, et/ou de vanadium, et/ou de tantale, et/ou de zirconium et/ou d'hafnium, dont la taille moyenne est inférieure ou égale à 100 nm, de préférence inférieure ou égale à 70 nm.

25 L'invention a pour second objet un procédé de fabrication d'une bande en alliage selon l'invention comprenant les étapes selon lesquelles :

- on lamine à chaud un demi-produit de cet alliage après réchauffage à une température supérieure à 850°C et inférieure à 1350°C, de telle sorte que la température de laminage soit supérieure à la température
30 de remise en solution des précipités à base de titane et/ou de niobium, et/ou de vanadium et/ou de zirconium, et/ou de tantale et/ou d'hafnium et que la température de fin de laminage soit inférieure à la

inférieur à $0,65 \times 10^{-6}/K$. Dans tous les cas, le coefficient de dilatation obtenu est inférieur à $0,75 \times 10^{-6}/K$.

Dans un autre mode de réalisation préféré, l'alliage présente une limite conventionnelle d'élasticité à 0,2% sur état recuit supérieure à 280 MPa, de
5 préférence supérieure à 300 MPa, et de façon plus particulièrement préférée, supérieure à 310 MPa.

Dans un autre mode de réalisation préféré, les teneurs en niobium et en carbone de la composition d'alliage sont telles que :

$$Nb \times C \leq 0,01.$$

10 Ce mode de réalisation permet d'améliorer la limite élastique de la nuance à l'état recuit et permet d'éviter la formation de carbures de taille micrométrique car les inventeurs ont constaté que la présence de fins précipités de niobium permet d'affiner le grain plus aisément.

Dans un autre mode de réalisation préféré, les teneurs en titane et en
15 azote de la composition d'alliage sont telles que :

$$Ti \times N \leq 0,00006$$

Ce mode de réalisation permet d'éviter la présence d'une quantité trop importante de nitrures de titane, qui ont une taille de l'ordre de quelques centaines de nanomètre voire de quelques microns, et qui posent problème
20 lors de la fabrication par gravure des masques d'ombre.

Dans un autre mode de réalisation, l'alliage contient des précipités à base de titane, et/ou de niobium, et/ou de vanadium, et/ou de tantale, et/ou de zirconium et/ou d'hafnium, dont la taille moyenne est inférieure ou égale à 100 nm, de préférence inférieure ou égale à 70 nm.

25 L'invention a pour second objet un procédé de fabrication d'une bande en alliage selon l'invention comprenant les étapes selon lesquelles :

- on lamine à chaud un demi-produit de cet alliage après réchauffage à une température supérieure à 850°C et inférieure à 1350°C, de telle sorte que la température de laminage soit supérieure à la température
30 de remise en solution des précipités à base de titane et/ou de niobium, et/ou de vanadium et/ou de zirconium, et/ou de tantale et/ou d'hafnium et que la température de fin de laminage soit inférieure à la

température de début de précipitation desdits précipités, afin d'obtenir une bande à chaud,

- on lamine à froid la bande à chaud en une ou plusieurs passes, pour obtenir une bande à froid avec éventuellement un ou plusieurs recuits intermédiaires entre deux passes, la température du ou des recuits intermédiaires étant inférieure à la température de remise en solution desdits précipités.

Dans un mode de réalisation préféré, la température de fin de laminage à chaud est inférieure ou égale à 850°C, ce qui permet d'obtenir des grains plus fins.

L'invention a pour troisième objet l'utilisation de l'alliage décrit ci-dessus pour la fabrication de masques d'ombres pour tubes cathodiques de visualisation en couleur, pour la fabrication de masques d'ombres tendus dans la direction verticale ou horizontale pour des téléviseurs à écrans plats, pour la fabrication de cadres support de masques d'ombre, pour la fabrication de conteneurs de stockage cryogéniques, mais aussi pour la fabrication de grilles de canons à électrons, grâce à sa très bonne aptitude à la découpe mécanique.

L'invention est basée sur le fait que les inventeurs ont constaté de façon nouvelle et surprenante que la précipitation de composés formés à partir de titane, et/ou de niobium, et/ou de vanadium, et/ou de zirconium, et/ou de tantale, et/ou d'hafnium, d'une part, et de carbone, oxygène et/ou azote d'autre part, entraîne un abaissement sensible du coefficient de dilatation lorsque l'alliage possède une faible teneur en Si et Mn. L'analyse précise des composés formés est délicate, mais on trouve notamment des carbures, des nitrures, des carbonitrures, des oxydes et/ou des oxynitrures des métaux mentionnés ci-dessus.

Sans vouloir être liés par une théorie, les inventeurs pensent que cet effet pourrait être dû au fait que ces différents composés ont pour la plupart une structure cristalline de type cubique, et forment des précipités dont la taille est généralement de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres lorsqu'ils sont formés en phase solide. Ces précipités de petite taille précipitent dans la matrice et non aux joints de grains, comme c'est classiquement le cas.

Cet effet sur le coefficient de dilatation de l'alliage est en particulier visible en figure 1, qui représente les variations de ce coefficient entre 20 et 100°C, en fonction de la somme des teneurs en oxygène et azote, pour un alliage dont la composition comprend du titane à des teneurs comprises entre 0,01 et 0,05 %, moins de 5 ppm de bore, moins de 5 ppm de soufre et pas d'aluminium.

L'alliage selon l'invention contient, en % en poids :

- de 35% à 37% de nickel, et de préférence entre 35,5% et 36,5%, afin d'obtenir un faible coefficient de dilatation thermique entre 20°C et 100°C,
- de 0,001% à 0,05% de carbone pour former de fins précipités de carbures. La formation de précipités de carbures de tailles nanométrique a pour effet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer les propriétés mécaniques du produit. On limite sa teneur à 0,05% pour éviter la formation de grosses inclusions de carbures insolubles.
- moins de 0,1% de manganèse, car cet élément augmente le coefficient de dilation de l'alliage et doit être limité,
- moins de 0,15% de silicium, car cet élément augmente le coefficient de dilation de l'alliage et doit être limité,
- moins de 0,5% de cobalt, afin de ne pas polluer les bains de gravure chimique des masques d'ombre,
- éventuellement de 0,0001 à 0,005% d'au moins un élément pris parmi le calcium et le magnésium afin de piéger le soufre qui existe toujours à titre d'impureté et ainsi assurer une bonne aptitude à la déformation à chaud,
- éventuellement du soufre en une teneur inférieure à 0,002% afin de ne pas détériorer l'aptitude à la transformation à chaud de l'alliage,
- éventuellement du phosphore en une teneur inférieure à 0,006% pour ne pas détériorer l'aptitude à la transformation à chaud de l'alliage,
- éventuellement du bore en une teneur inférieure à 0,0005%, et de préférence égale à 0% : en effet, les inventeurs ont constaté qu'en

présence de bore les coefficients de dilatation thermiques augmentaient notablement,

- éventuellement de l'aluminium, du molybdène, du cuivre ou du chrome en une teneur totale inférieure à 0,15%, car ces éléments augmentent le coefficient de dilatation thermique de l'alliage.
- du titane, du vanadium du niobium, du tantale, du zirconium et/ou de l'hafnium dans des quantités telles que la somme $2(V+Ti) + Nb + Ta + Zr + Hf$ soit comprise entre 0,015% et 0,2%, afin de pouvoir former des précipités à base de ces éléments, ces précipités présentant de préférence une taille moyenne inférieure à 100 nm, et de façon particulièrement préférée inférieure à 70 nm,
- de l'oxygène et/ou de l'azote dans des quantités telles que la somme de leurs teneurs soit comprise entre 0,0025% et 0,015%, car les inventeurs ont constaté de façon nouvelle que la présence d'oxygène et/ou d'azote dans ces teneurs dans l'alliage permet de baisser le coefficient de dilatation lorsqu'il est associé à la présence de titane, et/ou de niobium et/ou de vanadium, et/ou de tantale, et/ou de zirconium et/ou d'hafnium. On limite la somme de ces teneurs à 0,015% pour éviter la formation de gros oxydes ou nitrures.
- le reste de la composition est constitué de fer et d'impuretés résultant de l'élaboration.

L'alliage peut être élaboré par exemple au four à arc avec une phase d'affinage aux convertisseurs AOD ou VOD ; il peut également être élaboré au four à induction sous vide. Cette élaboration doit être conduite de façon à obtenir les teneurs en résiduels souhaitées.

L'alliage est ensuite coulé sous forme d'un demi-produit tel qu'un lingot, une billette ou une électrode de refusion. Il peut également être coulé directement sous forme de brame mince ou de bande mince d'épaisseur inférieure à 15 mm, et de préférence d'épaisseur comprise entre 8 et 12 mm.

Lorsque l'alliage est coulé sous forme d'électrode de refusion, celle-ci est refondue sous laitier électro-conducteur afin d'obtenir une meilleure homogénéité de la composition chimique et de la structure de solidification.

Le demi-produit, ou la bande mince obtenue par coulée directe, est ensuite laminé à chaud à une température supérieure à 850°C, et de préférence supérieure à 1150°C, mais inférieure à 1350°C pour obtenir une bande à chaud d'épaisseur comprise, en général, entre 2 mm et 6 mm, et de préférence entre 3 et 5 mm, qui est laminée à froid en une ou plusieurs passes avec éventuellement des recuits au dessus de 800°C. La température de chauffage de la bande appliquée entre les étapes de laminage à chaud ou de laminage à froid, pourra être choisie de manière à ce que les précipités d'oxydes, de carbures ou de nitrures puissent être éventuellement remis en solution. Des refroidissement rapides pourront également être appliqués pour maintenir en solution solide dans l'alliage ces éléments susceptibles de former des précipités. Des traitements de précipitation à l'équilibre pourront alors être réalisés par des maintiens à des températures comprises entre 750°C et 1200°C (mais de préférence inférieures à 1050°C).

L'invention va maintenant être décrite de façon plus précise mais non limitative et illustrée par des exemples.

Essais

A titre d'exemple, on a élaboré les alliages repérés 1 à 15 selon l'invention et 16 à 22 à titre de comparaison dont la composition est décrite dans le tableau 1 suivant. Les compositions chimiques et les coefficients de dilatation α entre 20 et 100°C, ont été mesurés sur des éprouvettes prélevées sur les bandes laminées à chaud. Chacune de ces éprouvettes a été recuite pendant 30 minutes à 950°C, et refroidie à l'air ambiant avant de réaliser les mesures de coefficient de dilatation thermique. Les résultats des essais sont rassemblés dans le tableau 2, dans lequel le coefficient de dilatation α est exprimé en $10^{-6}/K$.

Les tests de gravure ont été réalisés sur des produits laminés à froid des coulées expérimentales, partiellement revêtus de résine photosensible. Les gravures ont été réalisées à 60°C avec une solution de $FeCl_3$ ayant une densité de 45,5°Bé. La qualité des gravures a été évaluée par des mesures

de régularité des contours découpés, ainsi que par la présence de défauts liés à la présence de particules.

Tableau 1 :

N°	Ni	Mn	Si	Al	Co	C	S	N	O	Nb	V	Ti	B
Exemples suivants inventions	1	35,80	0,048	<0,007	0,009	0,011	0,003	0,0010	0,0036	0,0019	<0,005	0,023	<0,0005
	2	35,84	0,044	<0,007	<0,005	0,010	0,003	0,0010	0,0016	0,0024	<0,005	0,017	<0,0005
	3	36,08	0,027	0,021	<0,005	0,010	0,002	<0,0005	0,0023	0,0041	<0,005	0,012	<0,0005
	4	36,13	0,027	0,011	<0,005	0,009	0,003	<0,0005	0,0020	0,0016	<0,005	0,034	<0,0005
	5	36,08	0,029	0,053	<0,005	0,011	0,003	0,0005	0,0030	0,0024	<0,005	0,024	<0,0005
	6	36,16	0,030	0,078	<0,005	0,010	0,003	0,0005	0,0031	0,0012	<0,005	0,048	<0,0005
	7	36,09	0,027	0,048	<0,005	0,121	0,003	0,0008	0,0032	0,0018	<0,005	0,061	<0,0005
	8	36,09	0,031	0,020	0,044	0,009	0,003	<0,0005	0,0026	0,0013	<0,005	0,022	<0,0005
	9	36,06	0,030	0,021	0,055	0,010	0,002	<0,0005	0,0028	0,0010	<0,005	0,052	<0,0005
	10	36,10	0,040	0,045	0,008	0,050	0,004	0,0009	0,0023	0,0018	0,030	0,016	<0,0005
Exemples Comparatifs	11	36,10	0,045	0,040	<0,005	0,048	0,004	0,0008	0,0030	0,0015	<0,005	0,020	<0,0005
	12	36,15	0,040	0,030	<0,005	0,050	0,004	0,0008	0,0032	0,0017	0,040	<0,005	<0,0005
	13	36,20	0,042	0,033	<0,005	0,035	0,003	0,0009	0,0030	0,0015	0,028	0,015	<0,0005
	14	36,15	0,041	0,032	<0,005	0,050	0,003	0,0010	0,0026	0,0017	0,035	0,013	<0,0005
	15	36,18	0,051	0,027	0,008	0,014	0,004	0,0009	0,0021	0,0012	0,060	0,015	<0,0005
	16	35,84	0,052	<0,007	0,013	<0,005	0,003	0,0008	0,0042	<0,001	<0,005	0,013	0,0010
	17	35,83	0,053	0,011	0,019	0,011	0,006	0,0006	0,0034	0,0012	<0,005	0,025	0,0024
	18	35,79	0,049	<0,007	0,038	0,012	0,002	0,0028	0,0021	<0,001	<0,005	0,045	<0,0005
	19	36,00	0,071	0,076	<0,005	0,049	0,005	0,0007	0,0025	0,0012	<0,005	<0,005	<0,0005
	20	35,95	0,042	0,021	<0,005	0,068	0,003	0,0029	0,0013	0,0012	0,051	<0,005	<0,0005
	21	35,80	0,039	<0,007	0,006	<0,005	0,002	0,0005	0,0010	0,0013	0,009	0,012	<0,0005
	22	36,2	0,045	0,041	<0,005	0,050	0,002	0,0008	0,0003	<0,001	0,040	0,007	<0,0005

Tableau 2 :

N°	Limite d'élasticité conventionnelle à 0,2% (MPa)* ¹	Coefficient de dilatation thermique moyen entre 20 et 100°C	Qualité des gravures* ²
1	300	0,53	B
2	297	0,57	P
3	307	0,52	P
4	300	0,52	B
5	298	0,56	B
6	292	0,61	B
7	289	0,50	B
8	301	0,62	B
9	291	0,59	B
10	332	0,57	P
11	327	0,54	P
12	320	0,49	P
13	328	0,56	P
14	322	0,50	P
15	325	0,61	P
16	289	0,80	P
17	298	1,01	B
18	295	0,76	B
19	275	0,75	P
20	302	0,75	P
21	290	0,77	B
22	313	0,78	P

5

*¹ Valeurs mesurées après un traitement thermique de 15 minutes à 850°C.

*² B : gravures jugées bonnes - P : présence de défauts liés à la présence de particules.

10 Au vu de ce tableau, on constate que toutes les bandes selon l'invention ont un coefficient de dilatation inférieur à $0,70 \times 10^{-6}/K$ et même, inférieur à $0,65 \times 10^{-6}/K$ dans la plupart des cas.

En revanche, les bandes données à titre de comparaison, ont des coefficients de dilatation sensiblement supérieurs à $0,70 \times 10^{-6}/K$.

Les contre exemples 16 et 17 montrent l'effet néfaste du bore sur le coefficient de dilatation. Les contre exemples 18 et 20 montrent l'influence néfaste du soufre sur le coefficient de dilatation. Ces contre exemples montrent également l'importance des teneurs en oxygène et azote sur le

5 coefficient de dilatation.

Le contre exemple 19 qui correspond à l'alliage FeNi à bas manganèse classique donne la référence montrant les avantages de l'invention. En effet, en l'absence de composés permettant la formation de précipités en phase solide, les coefficients de dilatation mesurés sont plus importants.

10 Le contre exemple 20 montre l'effet néfaste du soufre sur le coefficient de dilatation.

Les contre exemples 21 et 22 montrent l'importance des teneurs en azote et oxygène sur le coefficient de dilatation.

L'alliage selon l'invention peut également être utilisé pour la fabrication

15 de cadres support de masques d'ombre. Cet alliage présente un bon comportement en gravure chimique lié à la faible présence contrôlée en résiduels de type C, S, N en solution solide, et de par ses faibles quantités d'inclusions de tailles micrométriques.

REVENDEICATIONS

1. Alliage dont la composition chimique comprend, en poids :

$$35\% \leq \text{Ni} \leq 37\%$$

5

$$0,001\% \leq \text{C} \leq 0,05\%$$

$$\text{Mn} \leq 0,10\%$$

$$\text{Si} \leq 0,15\%$$

$$\text{Co} \leq 0,5\%$$

$$\text{S} < 0,002\%$$

10

$$\text{P} < 0,006\%$$

$$\text{B} \leq 0,0005\%$$

$$\text{Al} + \text{Mo} + \text{Cu} + \text{Cr} \leq 0,15\%$$

$$0,015\% \leq 2(\text{V} + \text{Ti}) + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{Ta} + \text{Hf} \leq 0,2\%$$

$$0,0025\% \leq \text{N} + \text{O} \leq 0,015\%$$

15

éventuellement du calcium et/ou du magnésium en une teneur totale comprise entre 0,0001 et 0,005%,
le reste étant constitué de fer et d'impuretés inévitables résultant de l'élaboration.

20

2. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente un coefficient de dilatation thermique entre 20°C et 100°C inférieur à $0,7 \times 10^{-6}/\text{K}$.

3. Alliage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que sa limite conventionnelle d'élasticité à 0,2% sur état recuit est supérieure à 280 MPa.

25

4. Alliage selon la revendication 3, caractérisé en outre en ce que sa limite conventionnelle d'élasticité à 0,2% sur état recuit est supérieure à 300 MPa.

5. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en outre en ce que les teneurs en niobium et en carbone sont telles que :

30

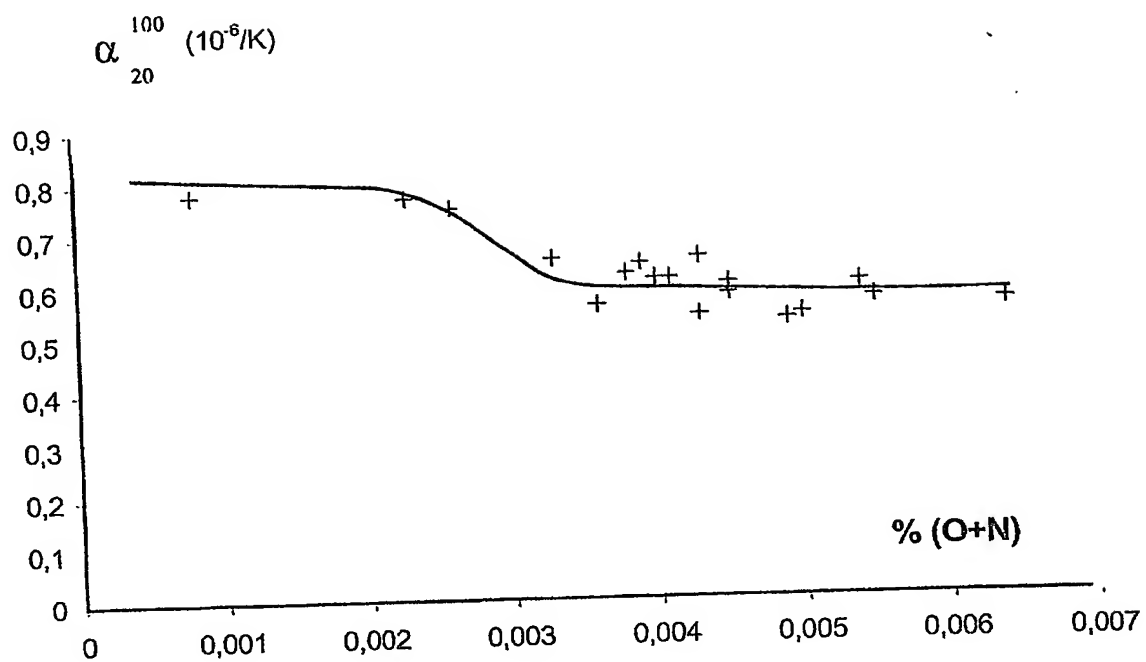
$$\text{Nb} \times \text{C} \leq 0,01$$

6. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en outre en ce que les teneurs en titane et en azote sont telle que :

$$\text{Ti} \times \text{N} \leq 0,00006$$

7. Alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il contient des précipités à base de titane, et/ou de niobium, et/ou de vanadium, et/ou de tantale, et/ou de zirconium et/ou d'hafnium, dont la
5 taille moyenne est inférieure ou égale à 100 nm
8. Procédé pour fabriquer une bande en alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant les étapes selon lesquelles :
 - on lamine à chaud un demi-produit dudit alliage après réchauffage à
10 une température supérieure à 850°C et inférieure à 1350°C, de telle sorte que la température de laminage soit supérieure à la température de remise en solution des précipités à base de titane et/ou de niobium, et/ou de vanadium et/ou de zirconium, et/ou de tantale et/ou d'hafnium et que la température de fin de laminage soit inférieure à la température de début de précipitation desdits précipités, afin d'obtenir
15 une bande à chaud,
 - on lamine à froid la bande à chaud en une ou plusieurs passes, pour obtenir une bande à froid avec éventuellement un ou plusieurs recuits intermédiaires entre deux passes, la température du ou des recuits intermédiaires étant inférieure à la température de remise en solution
20 desdits précipités.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la température de fin de laminage à chaud est inférieure ou égale à 850°C.
10. Utilisation d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour la fabrication de masques d'ombres pour tubes cathodiques de
25 visualisation en couleur.
11. Utilisation d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour la fabrication de conteneurs de stockage cryogénique.
12. Utilisation d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour la fabrication de grilles de canons à électrons.
- 30 13. Utilisation d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour la fabrication de masques d'ombres tendus dans la direction verticale ou horizontale pour des téléviseurs à écrans plats.

14. Utilisation d'un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour la fabrication de cadres support de masques d'ombre.

Figure unique

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre V



N° 11 235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1..
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260399

Vos références pour ce dossier (facultatif)		IY 2001/008	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 16 266	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) ALLIAGE FER-NICKEL A TRES FAIBLE COEFFICIENT DE DILATATION THERMIQUE POUR LA FABRICATION DE MASQUES D'OMBRES			
LE(S) DEMANDEUR(S) : IMPHY UGINE PRECISION Société Anonyme Immeuble "La Pacific" La Défense 7 11/13 Cours Valmy 92800 PUTEAUX (FRANCE)			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		GABEN	
Prénoms		Fabien	
Adresse	Rue	20 avenue des Sports	
	Code postal et ville	58600	FOURCHAMBAULT (FRANCE)
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		WITZKE	
Prénoms		Sylvain	
Adresse	Rue	6 rue de la verte vallée	
	Code postal et ville	58160	SAUVIGNY LES BOIS (FRANCE)
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		DANYLOVA	
Prénoms		Olena	
Adresse	Rue	3 allée des Neubrandenbourg	
	Code postal et ville	58000	NEVERS (FRANCE)
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S)- OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 18/12/2002 Sophie PLAISANT			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT Application
PCT/FR2003/003785

